

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-107476

(43)Date of publication of application : 27.06.1983

(51)Int.Cl.

C22C 38/14

(21)Application number : 56-206701

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 19.12.1981

(72)Inventor : AYAMA YOSHIYA
SUZUKI SHIGEHARU
MOTODA KUNIAKI**(54) HIGH TENSILE STEEL EXCELLENT SULFIDE STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide high tensile steel with enhanced sulfide corrosion cracking resistance, obtained by containing C, Si, Mn, Cu, Mo, V, A, Ti, Nb and N in Fe in a specific ratio.

CONSTITUTION: Steel consisting of, on the wt. basis, 0.07W0.15% C, 0.03W0.50% Si, 0.90W1.70% Mn, 0.10W1.0% Cu, 0.01W0.50% Mo, 0.01W0.10% V, 0.01W0.10% Al, 0.01W0.10% Ti, 0.005W0.10% Nb, 0.0030% or less N and the remainder Fe and inevitable impurities is melted, degassed and formed into a lump to form a steel segment. After this steel segment is hot rolled into a steel plate with a predetermined dimension, the formed steel plate is hardened from a temp. exceeding an Ac3 transformation point and subsequently tempered at a proper temp. below the Ac3 transformation point. By this method, steel with tensile strength of about 60kg f/mm² or more is obtained and Vickers max. hardness Hv(10kg) of a welding heat affected part thereof is about 270 or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—107476

⑬ Int. Cl.³
C 22 C 38/14

識別記号
CBW

庁内整理番号
7147—4K

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 耐硫化物応力腐食割れ性の優れた高張力鋼

船橋市田喜野井 2—2—12

⑯ 特 願 昭56—206701

⑰ 発 明 者 元田邦昭

⑱ 出 願 昭56(1981)12月19日

茂原市押日650—61

⑲ 発 明 者 阿山義也

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

千葉市幕張西 3—6—2—301

神戸市中央区北本町通 1 丁目 1
番28号

㉑ 発 明 者 鈴木重治

㉒ 代 理 人 弁理士 豊田武久 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

耐硫化物応力腐食割れ性の優れた高張力鋼

2. 特許請求の範囲

C 0.07～0.15 重量%、以下同じ)、Si 0.03～0.50 重量%、Mn 0.90～1.70 重量%、Cu 0.10～1.0 重量%、Mo 0.01～0.50 重量%、V 0.01～0.10 重量%、Al 0.01～0.10 重量%、Ti 0.01～0.10 重量%、Nb 0.005～0.10 重量%、N 0.0030 重量%以下を含有し、残部が Fe および不可避免的不純物よりなることを特徴とする耐硫化物応力腐食割れ性の優れた高張力鋼。

3. 発明の詳細な説明

この発明は原油、LPG などの貯蔵容器あるいは圧力容器に使用される鋼材に関し、特に耐硫化物応力腐食割れ性に優れた引張り強さ 60 kg/mm² 級の高張力鋼に関するものである。

周知のように硫化水素を含む原油や LPG 等の貯蔵用材料に高張力鋼を使用すれば応力腐食割れが発生し易く、そのためこのような用途に高張力鋼

を使用することは好ましくないとされている。しかしながら最近では容器の大型化や使用圧力の増大に伴って、高張力を使用することにより板厚の減少を図る必要性が益々高まっている。

ところで硫化物応力腐食割れ、すなわち硫化水素雰囲気における割れは、腐食によって鋼中に拡散した水素による脆化が原因とされている。このような硫化物応力腐食割れに対しては、一般には強度(硬度)を低くすることにより割れ感受性を低くし得るとされており、本発明者等の実験によっても確認されている。すなわち本発明者等が従来の一般の 60 ヶロ級の高張力鋼について、後述する実施例と同様な硫化物応力腐食割れ性試験を行ったところ、第 1 図に示すように表面硬さを低くすることによって割れ発生を抑制し得ることが確認されている。またこの硫化物応力腐食割れは溶接部、ことに溶接熱影響部に多く発生することが知られており、このことは溶接によってその熱影響部が硬化することと密接に関係しているものと思われる。したがって硫化物応力腐食割れを防

止するためには、溶接熱影響部の硬さが余り高くないようにすれば良いと考えられるが、その場合従来の高張力鋼では母材の強度、靱性を下げざるを得ず、焼入れ焼もどし後の引張強さ 60 kgf/cm^2 を確保することが困難となり、前述のような容器に高張力鋼を使用する本来の目的にそぐわなくなる。

この発明は以上の事情に鑑みてなされたもので、母材の強度、靱性を劣化させることなく耐硫化物応力腐食割れ性を向上させた高張力鋼を提供することを目的とするものである。

すなわち本発明者等は硫化物応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響について種々検討を行った結果、特に Ca 、 V 、 Ti 、 Nb を適正に複合添加することにより、母材の強度、靱性を損うことなく耐硫化物応力腐食割れ性を向上させ得ることを見出し、この発明をなすに至ったのである。

具体的にはこの発明の高張力鋼は、 C $0.07 \sim 0.15\%$ 、 Si $0.03 \sim 0.50\%$ 、 Mn $0.90 \sim 1.70\%$ 、 Cu $0.10 \sim 1.0\%$ 、 Mo $0.01 \sim$

Si は通常の製鋼法では鋼の脱酸に必要な元素であり、固溶硬化により強度を向上させるが、 0.03% 未満ではその効果がなく、また 0.50% を越えて添加すれば靱性を害するから、 $0.03 \sim 0.50\%$ の範囲とした。

Mn は Si と同様に脱酸効果があり、また低コストで強度上昇に寄与するが、 0.9% 未満ではこれらの効果がないから下限を 0.9% とし、一方 1.7% を越えれば母材の靱性および溶接性を害するから上限を 1.7% とした。

Cu は強度増加に効果があり、また焼もどし軟化抵抗を大きくするに効果があり、さらには耐食性も向上させるが、 0.10% 未満ではそれらの効果が少なく、また 1.0% を越えれば熱間脆性を生じて靱性および溶接性を害するから、 $0.10 \sim 1.0\%$ の範囲とした。

Mo は強度を高めるために有効な元素であり、特に焼もどし時の強度低下を防ぐために有効であるが、 0.01% 未満ではその効果が小さく、一方 0.50% を越えれば靱性の低下が著しくなり、ま

0.50% 、 V $0.01 \sim 0.10\%$ 、 Ag $0.01 \sim 0.10\%$ 、 Ti $0.01 \sim 0.10\%$ 、 Nb $0.005 \sim 0.10\%$ 、 N 0.0030% 以下を含有し、残部が Fe および不可避免の不純物からなるものであり、このような鋼組成とすることによって通常の焼入れ焼もどし後の引張強さ 60 kgf/cm^2 以上が得られ、かつ溶接熱影響部のビッカース最高硬さ Hv (10 kg) が 270 以下で硫化物応力腐食割れが生じないようにすることができたのである。

以下この発明の鋼についてさらに詳細に説明する。

先ずこの発明の鋼成分の限定理由について説明すると、 C は溶接硬化性を増加させる元素であるから、可及的に含有量を少なくすることが望ましいが、少な過ぎれば必要な強度を確保できなくなる。板厚 20 mm 以上において通常の焼入れ焼もどし後に 60 kgf/cm^2 以上の引張強さを得るためには C を少なくとも 0.07% 含有している必要があり、また C の上限は溶接硬化を抑制するために 0.15% とした。

た高コストとなるから、 $0.01 \sim 0.50\%$ の範囲とした。

V はオーステナイト結晶粒の粗大化温度を上昇させて結晶粒を細粒化させ、また Mo と同様に焼もどし時に二次硬化を生じて焼もどし軟化を防止する。しかしながら 0.01% 未満ではこれらの効果が小さく、一方 0.1% を越えて添加すれば脆化が著しくなるから、 $0.01 \sim 0.1\%$ の範囲とした。

Ag は通常脱酸剤として添加されるものであって、結晶粒微細化に効果があるが、 0.01% 未満ではその効果が小さく、 0.10% を越えれば逆に結晶粒の粗大化が著しくなるから、 $0.01 \sim 0.10\%$ の範囲とした。

Ti は溶接時の冷却過程において N と結合して TiN となり、微細に分散して溶接熱影響部の硬化を抑制するに有効であるが、 0.01% 未満ではその効果がなく、また 0.10% を越えて添加すれば著しく靱性を害するから、 $0.01 \sim 0.10\%$ の範囲とした。

Nb は結晶粒の成長を抑制して組織を微細にし、

腐食割れに対する抵抗性を増大させるに有効であり、また焼もどし時の酸化防止にも効果があるが、0.005%ではそれらの効果がなく、一方0.10%を超えれば焼入れ性が低下するから、0.005～0.10%の範囲とした。

Nはその含有量が0.0030%を超えれば固溶Nの増加により溶接部の硬さが上昇し、耐硫化物応力腐食割れ性を害するから、上限を0.0030%に規制した。

なおその他の不可避的不純物として含有されるP、Sは、その量が多ければ靱性を劣化させるので、いずれも0.025%以下に規制することが望ましい。

上述のような成分範囲の鋼の製造は常法にしたがって行えば良い。すなわち前記成分範囲の鋼を溶製し、脱ガスを充分に行った後、ガス吸収を抑えて造塊し、分塊圧延または連続鍛造により鋼片とし、次いで熱間圧延により所定の寸法の鋼板とする。その後 A_{c3} 変態点を越えた温度から焼入れし、続いて A_{c1} 変態点未満の適正な温度で焼もど

しを行って使用に供する。このようにして通常の焼入れ焼もどしを行うことによりこの発明の鋼においては引張強さ60 kgf/mm²以上を得ることができる。そしてまた後述する実施例で示すように、従来から溶接熱影響部で生じやすいとされていた硫化物応力腐食割れが生じにくくなり、溶接熱影響部の硬さがHv 270程度でも硫化物応力腐食割れがほとんど生じなくなるのである。

以下にこの発明の実施例および比較例を記す。
実施例

第1表の記号A～Eに示すこの発明の成分範囲の鋼を溶製し、脱ガス処理後、ガス吸収を抑えて分塊圧延し、次いで熱間圧延により板厚20mmの鋼板とした。そして第2表中に示す条件によって焼入れ焼もどしを行ない、引張試験およびシャルピー衝撃試験によって機械的性質を調べた。さらに上述の鋼板について被覆アーク溶接を行ない、その溶接継手から採取した試験片について、熱影響部の最高硬さを調べるとともに、硫化物応力腐食割れ性を定むずみ4点曲げ試験を用いて調べた。

但し溶接条件は次の通りである。すなわち、溶接継手板厚は20mm、開先形状はXタイプとして、開先深さ7.5mm、ルート面の高さ5mm、開先角度60°、また溶接入熱量は18 KJ/cm、溶接材料としては4mmφの60キロ高張力鋼用被覆アーク溶接棒KSM-86を用いた。一方硫化物応力腐食割れ性試験条件は次の通りである。すなわち試験片は最終溶接部の表面側から採取した3×10×110mmのものを用い、腐食液としては0.5% CH₃COOH + 飽和 H₂S (～3000 ppm) 水溶液を用い、その腐食液(室温)に3週間浸漬するとともに4点曲げによって応力を付加した。

比較例

第1表の記号F～Iに示すこの発明の範囲外の成分の鋼を溶製し、実施例と同様にして板厚20mmもしくは25mmの鋼板を得た。そして実施例と同様にして機械的性質を調べ、また被覆アーク溶接を行って溶接熱影響部の最高硬さを調べるとともに、硫化物応力腐食割れ性を調べた。

以上の実施例および比較例の各鋼における機械

的性質および溶接熱影響部最高硬さを第2表に示し、また実施例の鋼および比較例の鋼における硫化物応力腐食割れ性試験結果を溶接熱影響部最高硬さに対応してそれぞれ第2図、第3図に示す。

第 1 表

(単位：重量%)

	記号	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al	B	Ti	Nb	N
本 発 明 鋼	A	0.10	0.25	1.36	0.013	0.004	0.24	—	—	0.15	0.037	0.062	—	0.0012	0.008	0.0025
	B	0.08	0.26	1.38	0.014	0.004	0.48	—	—	0.15	0.038	0.066	—	0.0010	0.010	0.0025
	C	0.08	0.27	1.32	0.013	0.004	0.25	—	—	0.14	0.097	0.058	—	0.0010	0.008	0.0026
	D	0.08	0.26	1.38	0.014	0.004	0.24	—	—	0.15	0.038	0.063	—	0.0035	0.008	0.0025
	E	0.09	0.25	1.37	0.014	0.004	0.25	—	—	0.15	0.037	0.064	—	0.0010	0.031	0.0026
比 較 鋼	F	0.08	0.26	1.36	0.013	0.004	—	—	0.30	0.15	0.037	0.065	0.0008	—	—	0.0047
	G	0.09	0.35	1.33	0.014	0.004	—	—	—	0.14	0.033	0.036	—	—	—	0.0043
	H	0.12	0.32	1.30	0.013	0.003	—	0.30	—	0.14	0.038	0.029	—	0.018	—	0.0060
	I	0.08	0.26	1.39	0.013	0.004	—	—	—	0.15	0.037	0.062	0.0017	—	—	0.0045

第 2 表

記 号	板 厚 (mm)	熱処理条件		母 材				溶接熱手 最高硬さ Hv(10kg)
		焼入れ (℃)	焼もどし (℃)	引 張 試 験		伸 び (%)	衝 撃 試 験 vTva (℃)	
				0.2%耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)			
A	20	930	650	532	622	24	-86	258
B	20	930	640	546	641	23	-93	273
C	20	930	670	568	655	22	-75	278
D	20	930	660	577	698	22	-67	245
E	20	930	650	522	620	24	-90	283
F	20	930	640	541	633	23	-96	258
G	25	930	580	490	595	25	-82	235
H	25	930	650	567	651	24	-76	264
I	20	930	650	555	663	23	-79	250
本 発 明 鋼				比 較 鋼				

第 2 表から、この発明の鋼は焼入れ焼もどし後の引張強さが確実に 60 kgf/mm² 以上に達し、また衝撃試験による破面遷移温度も -67 ~ -93℃ と低く、強度および靱性が優れていることが明らかである。また第 2 図に示す硫化物応力割れ性試験結果から、この発明の鋼においては溶接熱影響部最高硬さが Hv 270 でも付加応力 55 kgf/mm² において割れを発生しないことが確認された。この発明の範囲外の比較鋼においては第 3 図に示すように付加応力 55 kgf/mm² における割れ発生限界が Hv 250 以下であることと比較すれば、この発明の鋼の耐硫化物応力腐食割れ性が著しく優れていることが明らかである。

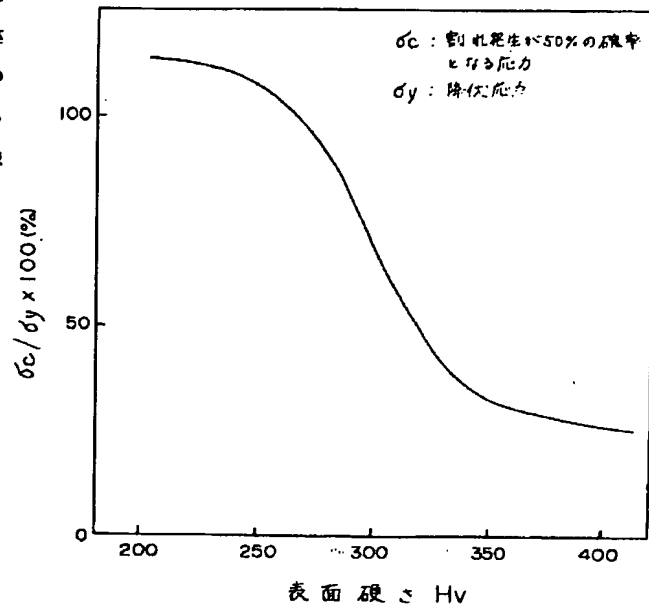
以上のようにこの発明の鋼は、溶接熱影響部に発生し易い硫化物応力腐食割れを抑制することができるとともに、焼入れ焼もどし後の引張強さが 60 kgf/mm² 以上と高強度でしかも靱性も優れており、したがって原油や LPG 等の貯蔵容器等々に使用すれば充分な安全性を確保しつつ肉厚を薄くすることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

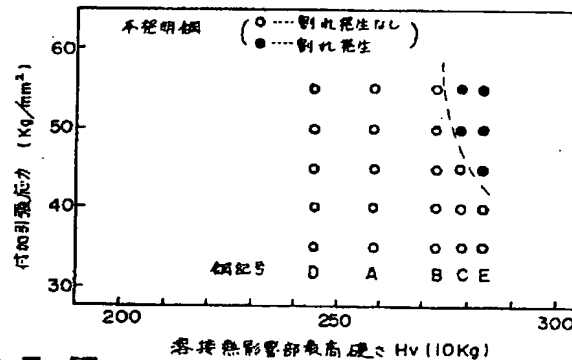
第1図は従来の通常の60ヤロ級高張力鋼板の表面硬さと硫化物応力腐食割れ性試験における割れ発生応力との関係を示すグラフ、第2図はこの発明の実施例の鋼における溶接熱影響部最高硬さと硫化物応力腐食割れ試験における割れ発生との関係を示す相関図、第3図は比較例の鋼における溶接熱影響部最高硬さと硫化物応力腐食割れ試験における割れ発生との関係を示す相関図である。

出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 豊田 武久
(ほか1名)

第1図



第2図



第3図

